

XANES の分子軌道理論

小杉 信博

分子科学研究所

XANES and Molecular Orbital Theory

Nobuhiro KOSUGI

Institute for Molecular Science

XANES spectra of some simple systems are calculated by using *ab initio* molecular orbital theory in order to settle some controversial interpretations of XANES. The bond-angle and bond-length dependence of σ^* resonances is discussed in the S K-edge XANES of SF₄. The breakdown of the equivalent core model (Z+1 analogy) and the spin coupling between the core and valence electrons are discussed in the O K-edge XANES of triplet O₂. The contribution of many-electron transitions is discussed in the S K-edge XANES of SF₆. The core-hole screening effect is discussed in the Cu K-edge XANES of CuCl₂.

1. はじめに

放射光利用による EXAFS 研究の発展とともに内殻吸収端近傍の吸収スペクトルにおける微細構造 (XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure) の研究も活発になり、二年ごとに行なわれている EXAFS 国際会議も 1988 年より XAFS という総称名に会議名を変えている。議題も広がり、軟 X 線による軽元素の内殻電子領域の研究も含まれるようになってきた。しかし XANES の解釈の

仕方はいろいろあって未だに混乱を招いている部分が多い。その代表的なものとして銅 K 吸収端 XANES がある。それについてはすでに本誌で実験的側面から解説した¹⁾。

XANES は吸収端前後の微細構造であるが、吸収端前と吸収端後では理論的な取り扱いにおいて大きな違いがある。吸収端前のエネルギー領域に存在するのは束縛状態であり、吸収端後に存在するのは連続状態である。この連続状態中の微細構

造の理論的な取扱い方の違いでいろいろな見方がでてきて混乱を招いているわけである。完全な理論は今のところないので使い分けをせざるを得ない。つまり、連続状態の寄与が大きい場合は、多重散乱理論のように連続状態の方から攻めるのが簡単である。連続状態の寄与が小さい場合は、分子軌道法・原子価結合法・配位子場理論(不純物モデルなど)のように束縛状態から攻めるのが簡単である。なお、連続状態の寄与が小さい場合には、準束縛状態が非常に強く観測され、吸収端(イオン化しきい)が特定できないこともある。分子では準束縛状態のことを形状共鳴と呼び、連続状態にあることに注意するが、遷移金属によく用いられる不純物モデルでは特別な注意は払われていない。

ここでは分子軌道の立場から XANES を扱った研究について述べる。化学結合のイメージと結びついた議論ができる点や XANES が系統的に理解できる点で、分子軌道理論は多重散乱理論よりも優れている。特に以下では、VUV-9、VUV-10、ICES-4、XAFS-7などの国際会議で発表した成果の中から、XANESの解釈における論争点に関して分子軌道理論の立場からアプローチしたものを取り上げて紹介する。なお、紙面の関係で計算方法の詳細は省略した。

2. 結合距離と σ^* 共鳴位置の相関関係は一般的に成立するか? SF_4 分子の場合

SF_4 は図 1 に示すようなかなり変わった構造(C_{2v})をとっている²⁾。基本的には三方両錐型(trigonal bipyramidal)構造と見なせ、三配位平面(eq面と呼ぶ。図 1 では yz 平面)内の配位のひとつが孤立電子対に置き換わっていると見なせる。x 軸(ax軸と呼ぶ)方向の結合は少し内側に傾いている($\theta_{ax} = 186.9^\circ$)。eq 面の結合角 θ_{eq} は 101.5° である。

さて、ax 方向の結合距離 R_{ax} は 1.646\AA で eq 方向の結合距離 $R_{eq} = 1.545\text{\AA}$ より 0.1\AA ほど長くなっ

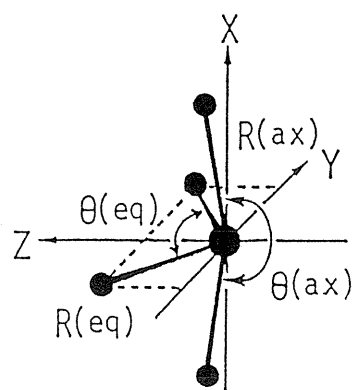


Fig.1 Geometry of SF_4 (C_{2v}).

ている。多重散乱理論では結合距離が長くなれば σ^* 共鳴の位置が低エネルギー側にくるという関係式が導かれている³⁾。これを適用すると σ_{ax}^* の位置が σ_{eq}^* の位置より低くなることになる⁴⁾。この「結合距離- σ^* 共鳴位置の関係」は、結合距離が長くなれば反結合性が減少するという化学結合の概念に経験式を導入したものともみなせる⁵⁾。

分子軌道概念に慣れた人なら厳密な計算をしなくても AH_2 タイプの Walsh 図を使ってこの奇妙な構造や空軌道の順番を定性的に予測できる(詳しくは文献 6 を参照のこと)。ただし、Walsh 図は結合角依存性だけを考慮したもので、Walsh 図を使って結合距離依存性の議論はできない。そこで、第一原理からの分子の電子状態の計算を Hartree-Fock 法で行なうことにした(ab initio SCF 法と呼ぶ)。分子構造に関する計算結果は良好で、 $\theta_{ax} = 189^\circ$ 、 $\theta_{eq} = 102^\circ$ 、 $R_{ax} = 1.663\text{\AA}$ 、 $R_{eq} = 1.560\text{\AA}$ となった。次に空分子軌道であるが、ax 方向の σ^* 軌道 (b_1 対称) と eq 面内の σ^* 軌道 (b_2 対称) 以外に ax 方向にも eq 方向にも分布を持つ σ^* 軌道 (a_1 対称) が存在する。これらの等高線図を図 2 に示した。空軌道を簡単に理解するには SF_4 分子を S^{4+} と F^- からなると考えればよい。 S^{4+} では 3p 軌道が完全に空になる。 b_1 軌道は $3p_x$ 軌道、 b_2 軌道は $3p_y$ 軌道、 a_1 軌道は $3p_z$ 軌道からなる反結合性軌道である。さらに a_1 軌道では $3p_z$ 軌道は 3s 軌道と sp 混成しており、3s の混入により ax 方向の

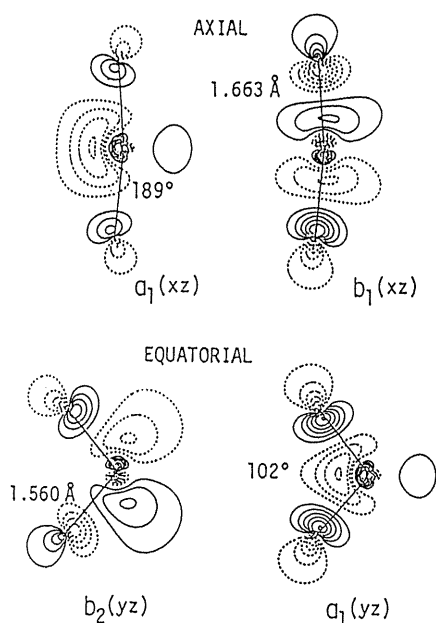


Fig.2 Contour maps of the unoccupied a_1 , b_1 and b_2 orbitals of SF_4 .

F^- とも反結合性を有する。なお、対になるもう一方の sp 混成軌道は孤立電子対として eq 面上に存在する。

図2から明らかのように $S-F$ 間の反結合性は b_2 軌道が最も小さく、 b_1 軌道が最も大きい。基底状態での空軌道の準位はこの $S-F$ 間の反結合性と一致し、 $b_2 < a_1 < b_1$ の順で高くなっている。基底状態についての空軌道準位というのは仮のものであり、内殻励起状態で電子が励起して占める軌道と全く同じものではないが、大幅に違うというわけでもない。実際、 $S\ 1s$ 軌道からの一電子励起状態の励起軌道の図もよく似ており、エネルギー準位の順番も同じである。つまり、結合距離が長い ax 方向の軌道である b_1 軌道に励起した状態が最もエネルギー的に高いところにくるということは、「結合距離- σ^* 共鳴位置の関係」が成立せず、配位構造あるいは結合角の影響の方が大きいことを意味していることになる⁶⁾。

図3には $S\ 1s$ イオン化状態と各励起状態の結合距離・結合角依存性を示す。この計算は内殻励起状態を直接 *ab initio* SCF (Hartree-Fock) 法で求

めたものである。基底状態の構造から垂直遷移したときのエネルギーをゼロにとって示してある。三つの空軌道への励起状態はすべて束縛状態となった。 $1s$ イオン化状態 ($1s-\infty$) のポテンシャル曲線は結合距離や結合角に非常に鈍感であり、少しわかりにくいのが最安定構造も基底状態からわずかしかならずれていない。一方、 $1s$ 励起状態の結合距離・角依存性は非常に大きい。上の二つは結合距離依存性である。確かに結合距離が長くなれば励起エネルギーは減少する。しかし、すべての励起状態が同じ依存性を示しているわけではない。 R_{ax} が伸びても b_1 励起状態はほとんど位置を変えない。また、 R_{ax} に対しては b_2 励起状態の位置はほとんど変化しないし、 a_1 励起状態の変化は b_1 励起状態に比べ非常に小さい。

図3の下のは結合角依存性である。 R_{eq} の場合と同様、 b_1 励起状態は θ_{eq} の変化に対してほとんど位置を変えない。また R_{ax} と同様、 b_2 励起状態は θ_{ax} に対してほとんど変化しない。一方、 θ_{eq} が大きくなると a_1 励起状態は安定化し、 b_2 励起状態は不安定化する。また、 θ_{ax} が大きくなると b_1 励起状態は安定化し、 a_1 励起状態は不安定化する。なお、 θ_{eq} 依存性の方が θ_{ax} 依存性より大きいのは R_{eq} の方が短いためである。

図4にはこの計算で予測された $S\ 1s$ 吸収スペクトルを実験と比較して示した⁷⁾。上が実験で下が計算である。計算で求めた強度は垂直遷移エネルギーのところに棒グラフでも示してある。イオン化しきいより $-6\sim -7\text{eV}$ あたりのピークには a_1 と b_1 への励起が混ざっている。 a_1 には sp 混成により $3p$ 成分が減っているので遷移強度も小さくなっている。 -2eV あたりの小さな構造は Rydberg である。当初、 SF_4 の反応性が大きく SF_2O が混入し、スペクトルが計算からの予測と一致しなかった^{4, 6)}が、その後の注意深い実験によってみごとに計算と実験が一致する結果が得られた⁷⁾。

以上のように σ^* 励起状態のエネルギー準位は結合距離以外に結合角にも大きく依存しているの

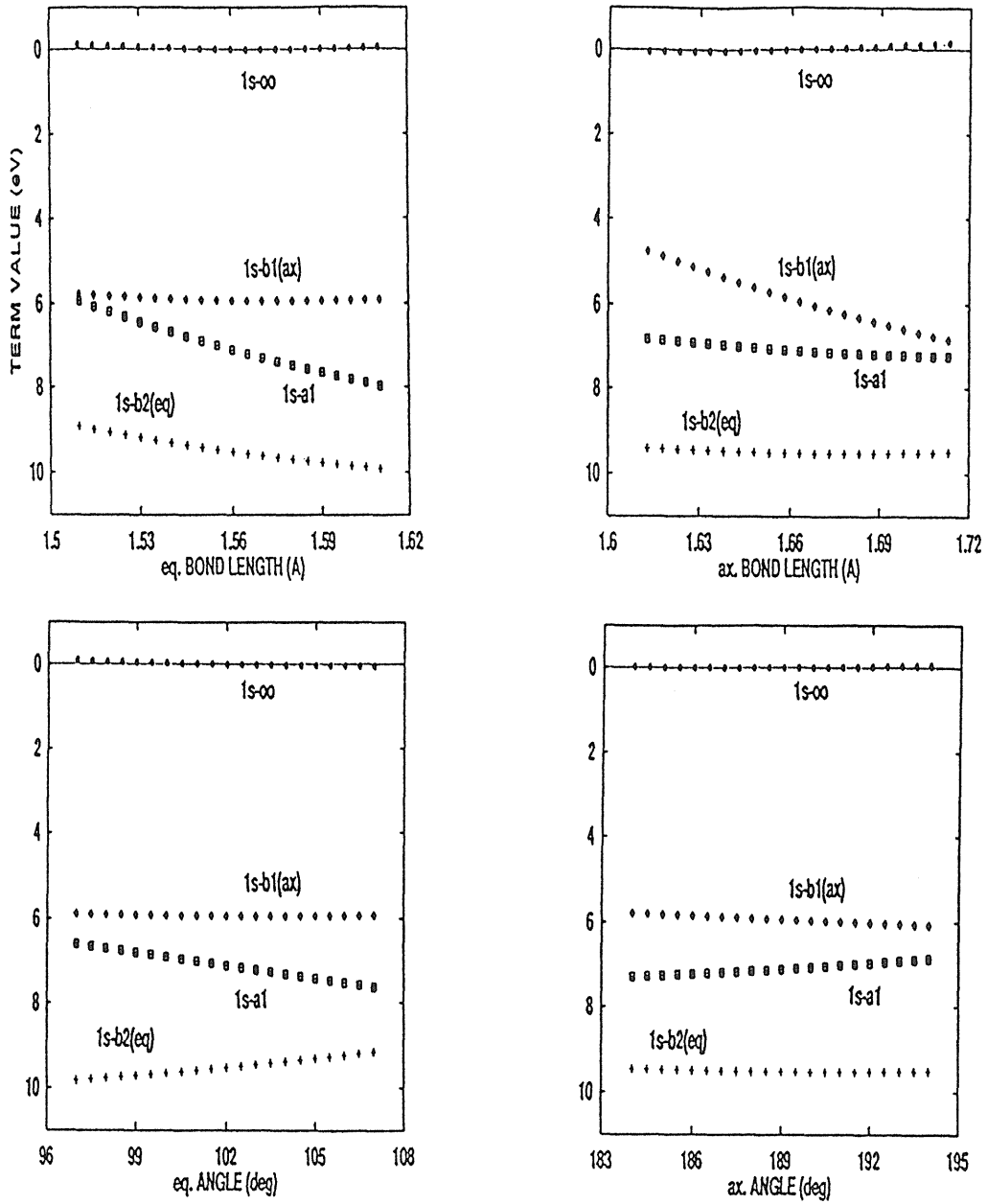


Fig.3 R_{eq} , R_{ax} , θ_{eq} and θ_{ax} dependence of the S 1s ionized and excited states of SF₄.

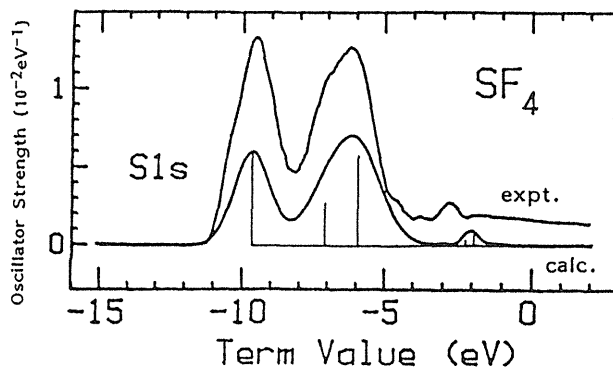


Fig.4 S K-edge XANES of SF₄.

で、「結合距離- σ^* 共鳴位置の関係」を適用する場合には σ^* 軌道の性格を注意深く考えることが必要である。分子軌道の立場から考えると「結合距離- σ^* 共鳴位置の関係」が使えるのは、直線二配位、互いに直交した配位になっている四配位（正方形、ひし形）や六配位（八面体、上下・左右・前後に伸びていてもよい）のときに限られる。それ以外の場合には結合角も効いてくる。例えば、曲がった二配位、三角型三配位、長方形四配位、歪んだ四面体型四配位などである。SF₄分子は結合角が効く例であり、「結合距離- σ^* 共鳴位置の関係」の妥当性を調べる上で非常に教育的な分子であると言える。

3. 等価内殻 (Z+1) モデルはどこまで正しいか? O₂分子の場合

内殻イオン化状態や内殻励起状態における価電子状態を近似的に知る方法として等価内殻モデル (ECM, equivalent core model)⁸⁾ がよく用いられる。ECMでは、例えばCO分子のC 1sイオン化状態の価電子分布はNO⁺分子で考え、内殻励起状態の準位はNO⁺の空軌道準位で近似される。このためZ+1 analogyとも呼ばれる。ECMに従えばN₂分子のN 1sイオン化状態もNO⁺で近似できることになり、結合距離の違いを除いてCOのC 1sイオン化状態とほぼ同じ価電子状態をとることになる。実際、これらの内殻吸収スペクトル、内殻光電子スペクトルは酷似している⁹⁾。ECMで対応する分子の電子状態が知られているときにはこの近似は実験家にとって非常に都合がよい。例えば、NOの π^* 電子が一電子励起した状態はCOやN₂の内殻励起状態に対応することになる。

ところで、内殻をあらわに考慮する ab initio SCF 計算でもこの近似が用いられることが多い。これは内殻ホール状態の Hartree-Fock 解が得られにくいことが原因である。内殻ホールをあらわに考えた方が正しいが、通常は内殻電子のスピンは二次的な効果しか与えないとしてECMを正当化し

ている。確かに、閉殻分子では内殻励起状態は一重項だけ許容で三重項は禁制なので、ECMに基づいて空軌道に一個電子が入った二重項状態で議論しても大きな違いはない。ところが、NOやO₂のような開殻分子はイオン化状態が多重項分裂するため、内殻電子のスピンをあらわに扱わないと励起状態の多重項が正確に記述できなくなる可能性がある。

さて、具体例としてO₂分子で考えてみよう。図5にO₂分子のスペクトルを示す¹⁰⁾。実線は励起状態が Π の対称性を持つもの、点線は Σ の対称性を持つものである（実験方法の詳細については文献10, 11を参照のこと）。O₂は π^* 軌道 (π_x^* , π_y^*) に二個電子を収容しており、三重項にスピンの結合している。これを $xy [\alpha \alpha]$ と記述する。 xy は空間部分の積で $[\]$ 内はスピン関数である。O₂の内殻イオン化状態は内殻電子(c)のスピンの α か β かの違いで四重項と二重項が作られる。単純には次の二つが考えられる。

$${}^4\Phi_A = cxy [\alpha \alpha \alpha]$$

$${}^2\Phi_B = cxy [\beta \alpha \alpha]$$

このような電子配置から考えると、O 1s \rightarrow π^* 励起状態で新たに占められる π^* 電子はフント則から β

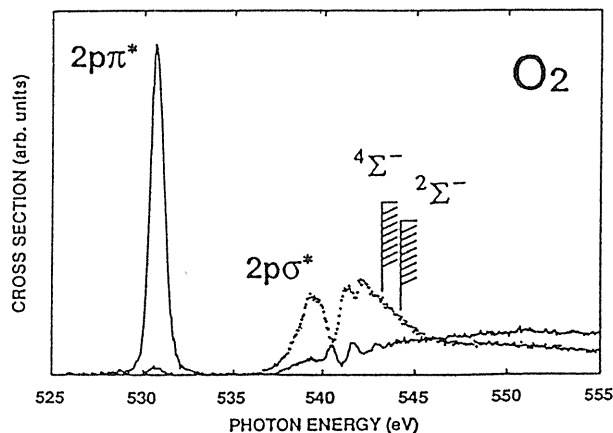


Fig. 5 O K-edge Π (solid) and Σ (dotted) polarized XANES of O₂.

スピンの限られ、一重項と三重項を作る。基底状態は三重項なので π^* への励起状態は三重項状態だけが許容であり、 π^* 共鳴は531eVあたりに一本だけ現われることが説明できる。

$${}^3\Phi_p = cxyy [a\alpha a\beta], cyxx [a\alpha a\beta]$$

一方、 σ^* への励起状態では π^* 励起とは違って σ^* 電子のスピンは α と β のどちらでもよい。しかし、全体で三重項になる必要があるので、 ${}^4\Phi_A$ 、 ${}^2\Phi_B$ から単純に考えて次の二つの三重項状態が出てくる。

$${}^3\Phi_A = cxy\sigma^* [a\alpha a\beta]$$

$${}^3\Phi_B = cxy\sigma^* [\beta a a\alpha]$$

ところが、 ${}^4\Phi_A$ と ${}^3\Phi_p$ の場合を除いて、以上のスピン関数は固有関数にはなっていない。このことに注意しないと間違った結論が得られることになる。基底三重項状態としては $S_z = \pm 1$ の $xy[a\alpha]$ 、 $xy[\beta\beta]$ という配置以外に $S_z = 0$ の $xy[a\beta + \beta a]$ という配置もある(規格化因子は省略、以下同様)。この状態に内殻電子を導入すると四重項イオン化状態には四つの縮重した状態($S_z = \pm 3/2, \pm 1/2$)が生まれ、例えば、 $S_z = 3/2, 1/2$ は次のように記述される。

$${}^4\Psi_A = cxy [a\alpha a]$$

$${}^4\Psi_L = cxy [\beta a a + a(\alpha\beta + \beta a)]$$

また、二重項は次のように記述される。

$${}^2\Psi_B = cxy [2\beta a\alpha - a(\alpha\beta + \beta a)]$$

さらに、 σ^* 励起状態の正しい記述の次のようになる。

$${}^3\Psi_{AL} = cxy\sigma^* [3a\alpha a\beta - \{\beta a a + a(\alpha\beta + \beta a)\}\alpha]$$

$${}^3\Psi_B = cxy\sigma^* [2\beta a\alpha - a(\alpha\beta + \beta a)\alpha]$$

つまり、 ${}^3\Psi_{AL}$ には ${}^4\Psi_A$ と ${}^4\Psi_L$ の両方の成分が含まれている。さらに厳密には ${}^3\Psi_{AL}$ と ${}^4\Psi_B$ は互いに混合するので ${}^3\Psi_{AL}$ と ${}^3\Psi_B$ がそのまま固有状態に対応しているわけではない。計算ではHartree-Fock近似を越えて配置間相互作用(CI, configuration interaction)を考慮する必要が出てくる。我々のCI計算の結果では、 ${}^3\Psi_{AL}$ と ${}^3\Psi_B$ は少ししか混ざらなかつたので、二つの σ^* 励起状態をそれぞれ ${}^3\Psi_{AL}$ と ${}^3\Psi_B$ で代表させて記述することはある程度妥当なものであると判断された。(これは必然ではなくこの例ではたまたまそうなったと考えるべきものであることに注意)

このような σ^* 励起状態の正しい記述ができて初めて Σ 対称スペクトルの解釈が可能になってくる。図5では539.5eVと542eVあたりに大きく二つの構造が観測される(542eVの吸収には微細構造あり)。今までこの二つの構造について活発な議論がなされてきたが、未だ一致した見解が得られていない。古くは、すべてをRydberg遷移に帰属する提案がなされた¹²⁾が、のちに固相でも二つの構造が観測され、 σ^* 励起状態がなんらかの原因で二つに分裂しているという解釈がなされた¹³⁾。理論計算では、我々を除いては、間違った状態関数である ${}^3\Phi_A$ と ${}^3\Phi_B$ に基づいた結果しか報告されていない。これら二つの電子配置がそれぞれ二つの構造に対応しているとする説¹⁴⁾と、二つとも539.5eVあたりに接近して存在しているとする説¹⁵⁾がある。後者では542eVあたりの構造をRydberg遷移とし、固相では分子間CT遷移になるとしている。

正しい記述によれば ${}^4\Psi_{AL}$ と ${}^2\Psi_B$ 、 ${}^3\Psi_{AL}$ と ${}^3\Psi_B$ の多重項分裂(交換分裂)の $\Delta E(\infty)$ 、 $\Delta E(\sigma^*)$ はそれぞれ次のように与えられる。

$$\Delta E(\infty) = 3K_{cx}$$

$$\Delta E(\sigma^*) = 3K_{cx} - 7/3 \cdot K_{vx} - 2/3 \cdot K_{vc}$$

Table 1 Bound-state resonances and ionization of the O K-edge of O₂. Transition energies E_{excit} eV (relative energies) and oscillator strengths f.

state	calculation		experiment
	E _{excit}	f	E _{excit}
⁴ Σ ⁻ ⁴ Ψ _{A(L)}	542.14 (0.00)		543.1 (0.0)
² Σ ⁻ ² Ψ _B	542.94 (+0.80)		544.2 (+1.1)
³ Π ³ Φ _B	530.34 (-11.80)	0.05528	530.9 (-12.2)
³ Σ ⁻ ³ Ψ _B	538.73 (-3.41)	0.02427	~539.5 (-3.6)
³ Σ ⁻ ³ Ψ _{AL}	541.48 (-0.66)	0.04315	~542 (-1.1)

ここで K_{cx} , K_{vx} , K_{vc} は交換積分であり, v は σ^* を意味する。また $K_{cx} = K_{cy}$ などの関係を使っている。 $\Delta E(\infty)$ の実測値は1.1eV, 計算値0.8eVである。一方, $\Delta E(\sigma^*)$ は計算値-2.75eVとなった。つまり, K_{vx} や K_{vc} の値が大きく(1.1~1.2eV), 四重項イオン化状態に対応する σ^* 励起状態 ${}^3\Psi_{AL}$ の方が二重項状態に対応する σ^* 励起状態 ${}^3\Psi_B$ よりエネルギー的に高い。一方, 遷移強度比はイオン化状態 ${}^4\Psi_{A(L)}$, ${}^2\Psi_B$ では2:1であり, σ^* 励起状態 ${}^3\Psi_{AL}$, ${}^3\Psi_B$ でも上述の近似の枠内では同じ比となる。この結果は図5で539.5eVの構造より542eVの構造の方が強いことと矛盾しない。すなわち, 539.5eVの構造は ${}^3\Psi_B$ に対応し, 542eVの構造は ${}^3\Psi_{AL}$ に対応することになる。表1に以上の計算結果をまとめておく。

上では触れなかったが, イオン化しきい近くではRydberg状態の寄与がある。II対称スペクトルの方にはっきりと観測されているものがそれである。Σ対称スペクトルでは σ^* 励起状態と同じ領域になり, 互いに混合して本来弱くしか観測されないRydberg遷移も強く観測される可能性が出てくる。542eVあたりの微細構造はそのような状況を反映したものとなっている。Rydberg遷移も含めた計算結果については文献10を参照のこと。

以上のようにECMでは K_{cx} や K_{vc} が正しく評価できないので定性的にも間違った結論を導くことになる。また, Xα法はイオン化や励起のエネル

ギーの計算に有用と考えられているが, このような交換積分の正確な評価ができない限り開殻系への応用は無理である。他の具体例としてNO分子のN 1s- π^* 吸収がある¹⁶⁾。この吸収帯は三つの許容な電子遷移が考えられるが, ECMに従ってO₂で近似すると準位が正しく予測できない。SF₄では一電子的な分子軌道だけでスペクトルの解釈が可能であったが, 開殻系では一般にスピン部分が複雑になり, 一電子的な考えには限界がでてくる。当然, スピン部分が異なるECMでは開殻系は正しく理解できないことになる。さらに最近, 内殻吸収スペクトルの分解能が非常に向上してきたので, 閉殻系においてもECMに基づいた理論計算では定量性に問題が生じることがわかってきた。今後は内殻電子のスピンもあらわに考慮した計算がスペクトルの正しい理解に不可欠になってくるであろう。

4. 形状共鳴と多電子遷移はどう区別するか? SF₆分子の場合

SF₆は形状共鳴を顕著に示す分子として有名である。形状共鳴に対応する空軌道を簡単に理解するにはSF₆分子をS⁶⁺とF⁻からなると考えればよい。S⁶⁺では3s軌道と3p軌道が完全に空になる。F⁻は正八面体配位なので3sはa_{1g}対称, 3pはt_{1u}対称の空軌道を作る。これらの空軌道への内殻励起状態は, SF₄分子のときと同じように, イオン化

前の束縛状態として観測される。さらに、S原子を含む分子の内殻励起では3d軌道からなる空軌道への励起が準束縛状態として連続状態域に強く観測され、これは3d形状共鳴と呼ばれる。SF₆の場合、3d軌道は結晶場分裂してt_{2g}対称とe_g対称の空軌道を作る。なお、SF₄分子でも3d形状共鳴ははっきりと観測されている。

さて、S 2p内殻からの励起ではt_{1u}*軌道以外の三つが許容である。実際のスペクトルでもイオン化しきいを基準にして、-8.4eVにa_{1g}*軌道への励起、+2.7eVと+15.3eVあたりにt_{2g}*軌道とe_g*軌道への励起(形状共鳴)が強く観測される。一方、S 1s内殻からの励起ではt_{1u}*軌道への励起だけが許容で他の軌道への励起は双極子禁制となる。ところが実際のS 1s内殻吸収スペクトルでは、図6に示したように-1.9eVのt_{1u}*軌道への励起以外に+18eVあたりにも弱いはっきりした吸収帯が存在する¹⁷⁾。この+18eVの吸収は最近までe_g*形状共鳴であると解釈されてきた。しかし、これでは双極子遷移の選択則に従わないことになる。この理由として、形状共鳴は連続状態と相互作用しているので、必ずしも3d軌道の対称性に従う必要はないのではないかと漠然と考えられていた。あるいは振電相互作用により双極子許容になるとか、深い内殻なので四極子遷移で強度をもらおうといった

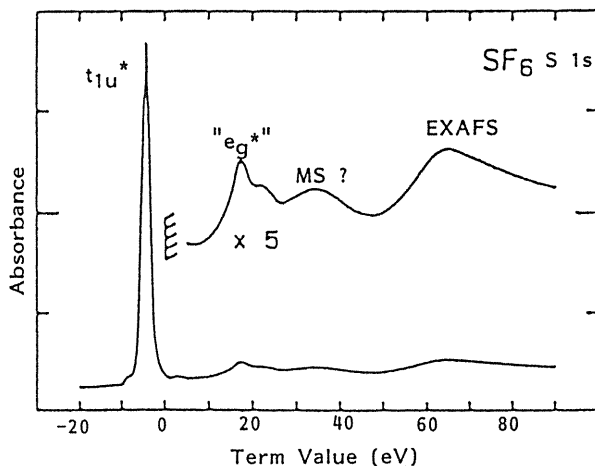


Fig.6 S K-edge XANES of SF₆.¹⁷⁾

考えもあった。

ところが、S 1s内殻でe_g*形状共鳴と考えられてきた状態からの緩和過程を調べることで多電子遷移の寄与が大きいとする報告が最近なされた¹⁸⁾。さらに、S 2p内殻でもe_g*形状共鳴と考えられてきた遷移は、実は多電子遷移によるものではないかという報告もなされた¹⁹⁾。これらの報告に続くようにして、SF₆以外の分子で今までなら双極子許容の3d形状共鳴と考えられてきたものでも多電子遷移に帰属しようとする動きが出てきている²⁰⁾。

さて、形状共鳴はイオン化準位より高いところに存在している準束縛状態であるので、分子軌道計算で求めるには工夫が必要である。LanghoffらはRydberg状態を記述するために使われる広がった軌道を除いた計算から形状共鳴の位置と強度が半定量的に求まることを指摘し、その理論的根拠を説明している²¹⁾。このような計算がうまくいくのは準束縛状態が連続状態とあまり相互作用していないときに限られるので注意が必要であるが、連続状態との相互作用があることを忘れなければ第一近似として使ってもよいだろう。そこで、基底関数として広がった軌道を全く入れないでSF₆のCI計算を実行し、以下の結果を得た。

S 2p励起では[S2p t_{1u} → e_g*]励起と同じ領域に[S2p t_{1u} → t_{1u}*] + [e_g → t_{1u}*]なる2電子励起が重なって存在しており(e_gは被占3e_g軌道、e_g*は空4e_g軌道を示す)、これらが強く混合することによって複数の状態に分裂していることがわかった。強度はすべて[S2p t_{1u} → e_g*]励起配置からきているので形状共鳴と言ってもよいが、状態としては多電子励起状態の寄与があるため、緩和過程に多電子励起の特徴が現われることになる。一方、S 1s励起では双極子禁制遷移[S1s a_{1g} → e_g*]と考えられていた領域に[S1s a_{1g} → t_{1u}*] + [t_{1u} → t_{1u}*]なる二電子励起状態が存在することがわかった。この状態は双極子許容な[S1s a_{1g} → t_{1u}*]励起配置が混合することによって強度を持つようになる。すなわち、S 1s励起で唯一許容なt_{1u}*ピークから強度

をもらう shake-up 遷移となっている。

一般に、高いエネルギー領域に存在する励起状態は複雑な開殻構造を持つ可能性があり、一電子的に理解できるのか、多電子的な寄与があるのか、について区別するのはそう簡単な話ではない。ただし、多電子遷移であっても、その強度は双極子許容の成分（一電子励起配置）からもらってくる必要がある。SF₆のS 2pの場合は、双極子許容な遷移と同じところに多電子励起状態が混合している。S 1sの場合は、双極子許容な主遷移から離れたところに多電子遷移が現われている。双極子許容かどうかは分子構造の対称性に依存する話なので、低い対称性の分子では区別が難しい。そういう意味では高い対称性を持つSF₆は議論しやすい分子である。

5. Cu 1s-4p π 励起と 4p σ 励起における終状態効果の差はどのくらいあるか？ CuCl₂分子の場合

以前、本誌で二価銅K吸収端XANESにおける終状態効果（O 2p σ →Cu 3d σ への σ 電子のCTによる内殻ホールの遮蔽効果）について実験的な側面から議論した¹⁾。繰り返しになるが要点をまとめると次のようになる。酸化物超伝導体の二価銅K吸収では、一般的に図7に示すようなスペクトルが得られる²²⁾。偏光特性から、構造A、BはCu-O面外の π 性の状態への励起、構造C、DはCu-O面内の σ 性の状態への励起となる。さすがに最近是我々のこのような帰属について異議を唱える人はいなくなったが、この構造が何に起因するかについては未だ決着がついていない。

我々は以前からA、Bは1s-4p π 励起、C、Dは1s-4p σ 励起であり、分裂の原因はCu 2p XPSでよく知られている二価銅化合物に特徴的な終状態効果であると主張してきた^{9, 22-24)}。低エネルギー側の状態では内殻ホールがよくscreenされた状態であり、高エネルギー側の状態ではほとんどunscreenedの状態である（以下ではS状態、U状

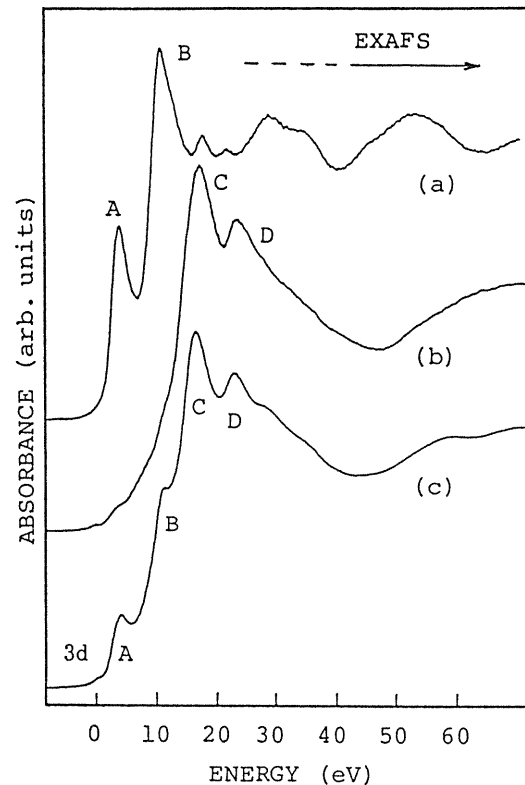


Fig.7 Cu K-edge XANES of Sr₂CuO₃ with CuO₄ square-planar structure. (a) π -polarized, (b) σ -polarized, and (c) powder spectra.

態と呼ぶことにする)。この終状態効果は、配位子-金属間CT効果、内殻ホール遮蔽効果、多電子効果、shake-up、shake-downなどとも呼ばれる。我々のこのような解釈に異を唱えるものとして、大きく分けると二つの説があげられる。ひとつは基本的には我々の解釈に従うが、1s-4p σ 励起状態では4p σ 電子自身が終状態効果のかなりの部分を担うため、Dの構造は終状態効果による分裂ではないとするものである。もうひとつはA~Dすべて多重散乱によるものであるとするものである。ところが最近になって、後者の考えに立つ BianconiらはDは連続状態での幅を考えると構造が消えるので、Dの構造はCの励起に伴うshake-upであろうと解釈を変更している²⁵⁾。言葉使いは違いますがCとDの分裂を終状態効果によるものと考える点で我々の解釈と部分的に一致するようになった。ここでは前者の指摘に対する我々の計算結

果について議論する。

以前¹⁾議論したように σ 方向の結晶場の違いによる $1s-4p\sigma$ 遷移のシフトを除いて、二価銅塩化物イオンを含む錯塩(CuCl_4^{2-})のスペクトル^{2,3)}と図7で代表される二価銅酸化物のスペクトル^{2,2), 2,4)}に大きな違いはない。この事実から、A~Dの構造における固体効果は二次的なものと期待される。ab initio SCF法は経験的パラメータなしでイオン化状態も励起状態も変分的に求めることができるが、まわりの場の効果を取り込むことは難しい。そのため、まわりの場を考慮しないで CuO_4^{6-} とか CuCl_4^{2-} の孤立系の計算を行なっても、イオン化エネルギーなどの値は実験値から大きくずれることになる。むしろA~Dの構造を説明するには中性分子の計算が適当であり、ここでは CuCl_2 分子の計算を行なうことにした。

CuCl_2 の計算は、終状態効果の存在を指摘する目的でBairとGoddardによって行なわれてい

る^{2,6)}。ただし、彼らは $1s-4p\sigma$ 励起状態の計算ができていない。それは $1s-4p\sigma$ 励起状態が連続状態域に存在するためである。我々は SF_6 のときと同様に広がった軌道を全く入れない計算を行なった。Cu-Cl間の結合距離に対する内殻イオン化状態と内殻励起状態のポテンシャル曲線を図8に示す(基底状態は二重項開殻系なので、実はイオン化状態も励起状態もそれぞれ二つの状態からなっているが、そのエネルギー差はこの図のスケールでは無視できるほど小さい)。塩化物では酸化物に比べ結晶場が弱くなりBとCがかなり接近する^{1, 2,3)}が、このことは計算でも再現できている。A-B間、C-D間のエネルギー差も実測に近い。計算からはB近傍にS状態のイオン化しきいがあることがわかる。

S状態とU状態の強度比を図9に示した。確かに $1s-4p\sigma$ 状態ではU状態の強度が減っているが、それほど弱くなるというわけではない。また

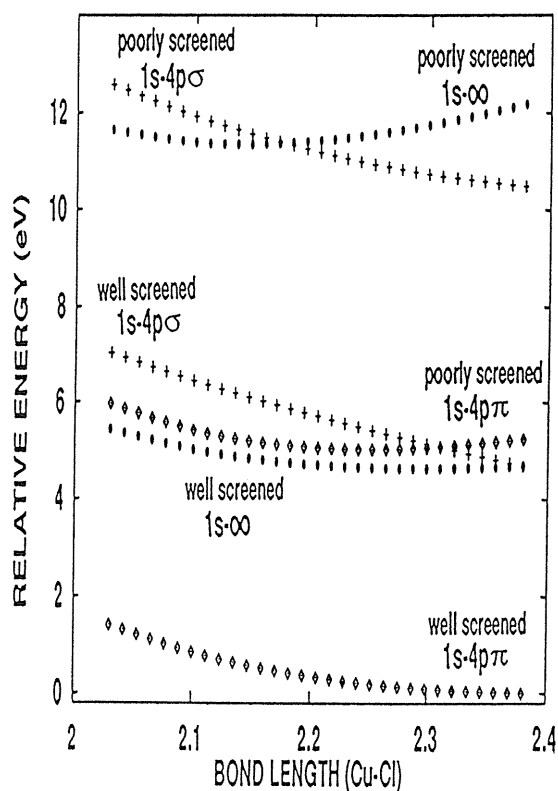


Fig.8 Potential energy curves of the Cu 1s ionized and excited states of CuCl_2 .

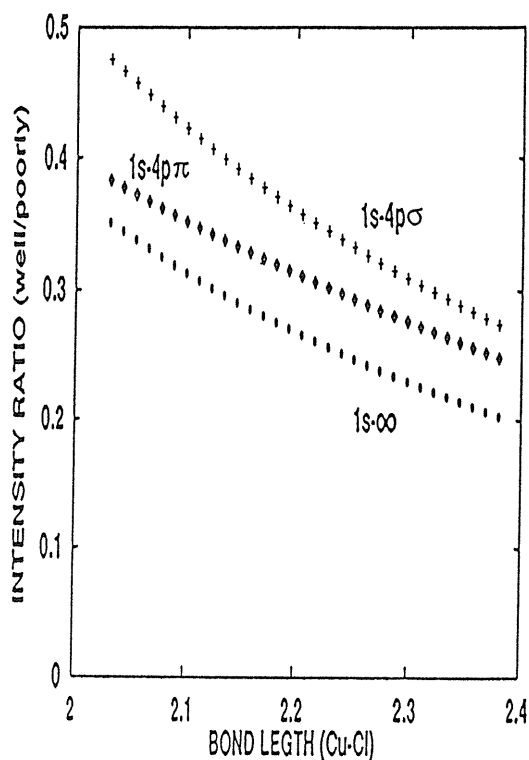


Fig.9 Intensities of the well-screened core-hole states (S) relative to the poorly-screened core-hole states (U) of CuCl_2 .

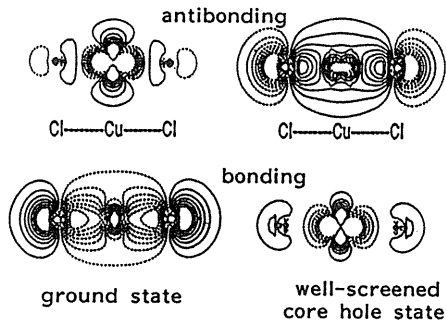


Fig.10 Contour maps of the σ and σ^* orbitals of the ground and Cu 1s ionized (screened) states of CuCl_2 .

1s-4p σ 励起状態の強度比はイオン化状態の強度比からずれている。4p π 電子も少しは内殻ホールの遮蔽に参加しているということになる。

図10はCu-Cl間にできる結合性 σ 軌道と反結合性 σ^* 軌道を示している。左が基底状態のもので電子配置は $[(\sigma)^2(\sigma^*)^1]$ である。右がイオン化状態(S)のもので、基底状態と軌道の主成分が逆転するほど強い終状態効果が働いている。ただし結合性・反結合性の位相は維持されている。図11には4p σ 軌道と4p π 軌道を図示した。スケールは図10とほぼ同じである。4p σ 軌道も4p π 軌道と同じくらいに広がっている。上がS状態のもので下がU状態のものであるが、U状態のときの方が軌道が少し収縮している。つまり、U状態ではCl \rightarrow CuのCTによるCu 1sホールの遮蔽効果がないために4p π , 4p σ 軌道の電子が遮蔽効果の一部を担う(あるいは内殻ホールを正味感じて収縮する)必要があるわけである。

以上の結果はモデル系に対するものであるが、少なくとも CuCl_4^{2-} 錯体のスペクトルの解釈に使える。また、酸化物では CuO_4^{6-} のクラスターが孤立しているわけではないが、すでに述べたように実験的には固体効果は二次的なものと考えられるので、 CuCl_2 の計算結果は酸化物のスペクトルの解釈に使える。よって、連続状態の影響があるとしても、図7のDはまず間違いなく1s-4p σ 励起状態が終状態効果で分裂した片割れ(U状態)であ

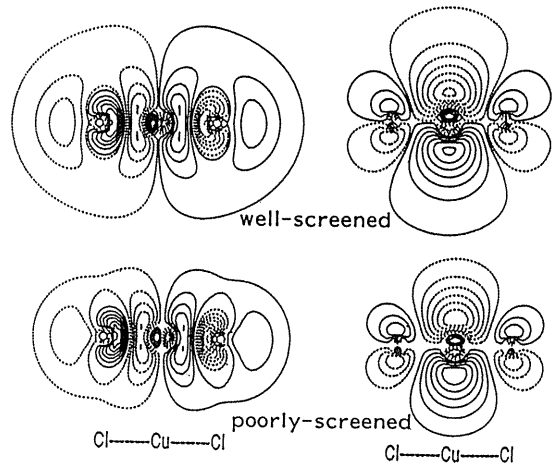


Fig.11 Contour maps of the 4p σ and 4p π orbitals of the well-screened (S) and poorly-screened (U) Cu 1s excited states of CuCl_2 .

ると帰属される。結局、1s-4p π と1s-4p σ 励起において終状態効果にそれほど差がないと結論できる。今後、実験的に固体効果を明らかにしていく一方、固体効果や連続状態の寄与を分子軌道計算でどのように考慮すればよいか、検討を進める必要があるだろう。

文献

- 1) 小杉信博, 放射光 2巻4号1頁(1989).
- 2) W. M. Tolles and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **36**, 1119 (1962).
- 3) A. Bianconi, M. Dell'Ariceia, A. Gargano and C. R. Natoli, in EXAFS and Near Edge Structure (Springer, 1983) p.43.
- 4) S. Bodeur and A. P. Hitchcock, Chem. Phys. **111**, 467 (1987).
- 5) F. Sette, J. Stöhr and A. P. Hitchcock, J. Chem. Phys. **81**, 4906 (1984).
- 6) N. Kosugi, S. Bodeur and A. P. Hitchcock, J. Electron Spectrosc. **51**, 103 (1990).
- 7) S. Bodeur, A. P. Hitchcock and N. Kosugi, Chem. Phys. **162**, 293 (1992).
- 8) W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. Intern. Ed. **13**, 454 (1974).
- 9) N. Kosugi, in Core-Level Spectroscopy in Condensed

- Systems (Springer, 1988) p.203.
- 10) N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. **190**, 481 (1992).
 - 11) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, Phys. Rev. A **45**, 2915 (1992).
 - 12) G. R. Wight and C. E. Brion, J. Electron Spectrosc. **4**, 313 (1974).
 - 13) R. A. Rosenberg, P. J. Love, P. R. LaRoe, V. Rehn and C. C. Parks, Phys. Rev. B **31**, 2634 (1985).
 - 14) W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker and D. Menzel, Phys. Rev. Lett. **65**, 2426 (1990).
 - 15) M. W. Ruckman, J. Chen, S. L. Qiu, P. Kuiper, M. Strongin, B. I. Dunlap, Phys. Rev. Lett. **67**, 2533 (1991).
 - 16) N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Chem. Phys. **97** (1992) in press.
 - 17) R. E. LaVilla and R. D. Deslattes, J. Chem. Phys. **44** (1966) 4399.
 - 18) T. A. Ferrett, D. W. Lindle, P. A. Heimann, M. G. Kerkhoff, U. E. Becker and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **34**, 1916 (1986).
 - 19) T. A. Ferrett, D. W. Lindle, P. A. Heimann, M. N. Piancastelli, P. H. Kobrin, H. G. Kerkhoff, U. E. Becker, W. D. Brewer and D. A. Shirley, J. Chem. Phys. **89**, 4726 (1988).
 - 20) S. Bodeur, P. Millie and I. Nenner, Phys. Rev. A **41**, 252 (1990).
 - 21) J. A. Sheehy, T. J. Gil, C. L. Winstead, R. E. Farren and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys. **91**, 1796 (1989).
 - 22) N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Phys. Rev. B **41**, 131 (1990).
 - 23) N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura and H. Kuroda, Chem. Phys. **91**, 249 (1984).
 - 24) N. Kosugi, H. Kondoh, H. Tajima and H. Kuroda, Chem. Phys. **135**, 149 (1989).
 - 25) A. Bianconi, C. Li, F. Campanella, S. Della Longa, I. Pettiti, M. Pompa, S. Turtu and D. Udrón, Phys. Rev. B **44**, 4560 (1991).
 - 26) R. Bair and W. Goddard III, Phys. Rev. B **22**, 2767 (1980).

キーワード

ab initio SCF 法

量子力学が誕生してしばらくは、厳密な分子系の波動関数を得ることは不可能と思われていた。そのため、量子化学ではいろいろな近似を導入して、物性の多様性を説明し、それらを整理する概念を作ってきた。ところが、コンピュータの発展とともに、多原子分子でも電子系の Schrödinger 方程式を厳密に解くことが可能になってきた。1960年代に分子の Hartree-Fock (HF) 計算が確立し、1970年代に一電子近似 (HF 近似) を越えて電子の相関運動を考慮する CI 計算が確立した。分子では数値的に解くのが難しいため、原子の HF 解から得た原子軌道などを参考に基底関数を導入し、変分法に従い self-consistent な場 (SCF) になるまで繰り返し計算で波動関数を求める。このような計算を ab initio SCF と呼ぶ (第一原理から解く方法は一般的に

ab initio 法と呼ばれる)。十分な自由度を持つ基底関数を用いて計算したものは一電子近似での厳密解である Hartree-Fock 解にほとんど一致する。

CI 法

HF 法では単一の電子配置を前提として、エネルギーが最小値を取るように最適化する。電子配置は一電子関数 (分子軌道関数) の積で記述された多電子関数である。CI (配置間相互作用) 法では電子系の波動関数が複数の電子配置で展開できるとして、展開係数を行列対角化で求める。これにより HF 法では求めにくい励起状態も求めることができる。よりよい解を得るには展開数をできるだけ大きくすること以外に、その状態を記述するのに適した一電子関数の組を決めることが重要である。基底関数の選び方も重要である。